

Rec'd PCT/TO 08 FEB 2005  
PCT/JP03/10001

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.08.03

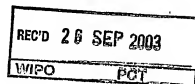
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   3 月   6 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 5 9 2 8 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 9 2 8 0 ]

出 願 人      日立化成工業株式会社  
Applicant(s):



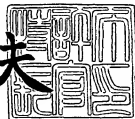
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 3 年   9 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 HTK-640

【提出日】 平成15年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明の名称】 CMP 研磨剤および基板の研磨方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 芳賀 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 大槻 裕人

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 倉田 靖

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 榎本 和宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-233702

【出願日】 平成14年 8月 9日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0302311

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

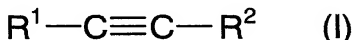
【発明の名称】 CMP 研磨剤および基板の研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化セリウム粒子、アセチレン結合を有する有機化合物及び水を含む CMP 研磨剤。

【請求項 2】 アセチレン結合を有する有機化合物が下記一般式 (I)

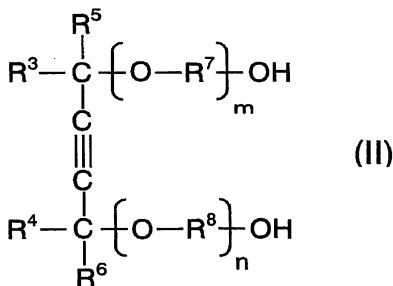
【化 1】



(一般式 (I) 中、 $R^1$  は水素原子または炭素数が 1～5 の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $R^2$  は炭素数が 4～10 の置換または無置換アルキル基を表す。) で示される請求項 1 記載の CMP 研磨剤。

【請求項 3】 アセチレン結合を有する有機化合物が下記一般式 (II)

【化 2】



(一般式 (II) 中、 $R^3 \sim R^6$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数が 1～5 の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$  はそれぞれ独立に炭素数が 1～5 の置換または無置換アルキレン基を表し、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に 0 また

は正数を表す。)である請求項1記載のCMP研磨剤。

【請求項4】 さらにビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化合物を含む請求項1～3のいずれか一項記載のCMP研磨剤。

【請求項5】 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、請求項1～4のいずれか一項記載のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

【請求項6】 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、酸化セリウム粒子、アセチレン結合を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、上記有機化合物のアセチレン結合部分が被研磨膜に吸着した状態で、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

【請求項7】 CMP研磨剤にさらにビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化合物を含む請求項6記載の基板の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子等の半導体装置製造工程のうち、層間絶縁膜の平坦化工程またはシャロー・トレンチ分離の形成工程等において使用されるCMP (Chemical Mechanical Polishing) 研磨剤および基板の研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

超大規模集積回路の分野において実装密度を高めるために種々の微細加工技術が研究、開発されており、既に、デザインルールは、サブハーフミクロンのオーダーになっている。このような厳しい微細化要求を満足するための技術の一つにCMP研磨技術がある。この技術は、半導体装置の製造工程において、露光を施す層を完全に平坦化することによって微細化を可能とし、歩留まりを向上させることができるため、例えば、層間絶縁膜の平坦化やシャロー・トレンチ分離等を

行う際に必要となる技術である。

#### 【0003】

従来、集積回路内の素子分離にはLOCOS（シリコン局所酸化）法が用いられてきたが、素子分離幅をより狭くするため、近年ではシャロー・トレンチ分離法が用いられている。シャロー・トレンチ分離法では、ウエハ基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くためにCMPが必須であり、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に窒化珪素膜がストップとして形成されるのが一般的である。

半導体装置の製造工程において、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition、化学的蒸着法）、低圧CVD等の方法で形成される酸化珪素絶縁膜等を平坦化するためのCMP研磨剤としては、従来、フュームドシリカを研磨粒子とするpH9を超えるアルカリ性の研磨剤が多用されてきた。しかしながら、酸化珪素膜の研磨速度を高くするためにアルカリ性に保持されたシリカ研磨剤では、ストップである窒化珪素膜の研磨速度も高く、ウエハ全面が均一に割れない（すなわち高平坦化できない。）、あるいは電気特性に悪影響を与える研磨傷が多い等の問題があった。

#### 【0004】

一方、フォトマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤としては、酸化セリウムを用いた研磨剤が近年多用されている（例えば特許文献1参照。）。酸化セリウム研磨剤はシリカ研磨剤と比べて酸化珪素膜の研磨速度が早く、研磨傷も比較的少ないという特長を有するため、酸化セリウム研磨剤を半導体用研磨剤として適用する検討が近年行われており、その一部は半導体用研磨剤として実用化されるようになってきている（例えば特許文献2参照。）。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平5-326469号公報

##### 【特許文献2】

特開平9-270402号公報

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、各種デバイスが形成されたウエハ基板の全面を、電気特性不良に至る研磨傷をほとんど発生させずに、完全に平坦化できるような酸化セリウム研磨剤はまだ得られていなかった。

本発明の目的は、電気特性不良に至る研磨傷をほとんど発生させずに被研磨面を高平坦化することが可能なCMP研磨剤およびそれを用いた研磨方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、アセチレン結合を有する有機化合物の炭素－炭素間三重結合部分が被研磨膜に吸着することにより、電気特性不良に至る研磨傷をほとんど発生させずに被研磨面を高平坦化することが可能なことに着目したものである。

#### 【0008】

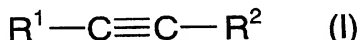
すなわち本発明は、下記(1)～(7)に関する。

(1) 酸化セリウム粒子、アセチレン結合を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤。

#### 【0009】

(2) アセチレン結合を有する有機化合物が下記一般式(I)

【化3】



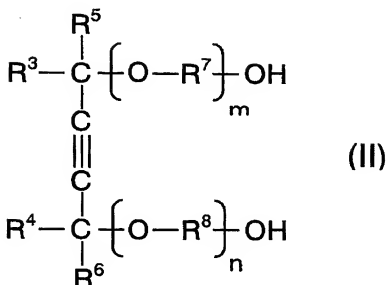
(一般式(I)中、 $R^1$ は水素原子または炭素数が1～5の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $R^2$ は炭素数が4～10の置換または無置換アルキル基を表す。)で示される上記(1)記載のCMP研磨剤。

#### 【0010】

(3) アセチレン結合を有する有機化合物が下記一般式(II)



## 【化4】



(一般式 (II) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数が 1 ～ 5 の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  はそれぞれ独立に炭素数が 1 ～ 5 の置換または無置換アルキレン基を表し、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に 0 または正数を表す。) である上記 (1) 記載の CMP 研磨剤。

## 【0011】

(4) さらにビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化合物を含む上記 (1) ～ (3) のいずれか一つ記載の CMP 研磨剤。

## 【0012】

(5) 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、上記 (1) ～ (4) のいずれか一つ記載の CMP 研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

## 【0013】

(6) 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、酸化セリウム粒子、アセチレン結合を有する有機化合物及び水を含む CMP 研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、上記有機化合物のアセチレン結合部分が被研磨膜に吸着した状態で、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

## 【0014】

(7) CMP研磨剤にさらにビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化合物を含む上記(6)記載の基板の研磨方法。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

一般に酸化セリウム粒子は、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩のセリウム化合物を酸化することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成される酸化珪素膜などの研磨に使用する酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、酸化セリウム結晶子径は5 nm以上300 nm以下であることが好ましい。また、半導体装置製造に係る基板研磨に使用することから、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属及びハロゲン類、イオウの含有率は酸化セリウム粒子中10 ppm以下に抑えることが好ましい。

## 【0016】

本発明において、酸化セリウム粉末を作製する方法として焼成または過酸化水素等による酸化法が使用できる。焼成温度は350℃以上900℃以下が好ましい。

## 【0017】

上記の方法により製造された酸化セリウム粒子は凝集しているため、機械的に粉碎することが好ましい。粉碎方法として、ジェットミル等による乾式粉碎や遊星ビーズミル等による湿式粉碎方法が好ましい。ジェットミル法は例えば化学工業論文集第6巻第5号(1980)527~532頁に説明されている。

## 【0018】

本発明におけるCMP研磨剤は、例えば、上記のようにして得られた酸化セリウム粒子と分散剤及び水からなる分散液に、後述する有機化合物を添加することによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度に制限はないが、分散液の取り扱いやすさから、CMP研磨剤中0.5重量%以上20重量%以下の範囲が好ましい。

## 【0019】

本発明の研磨剤には分散剤を含むのが好ましい。分散剤としては、水溶性陰

イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤から選ばれた少なくとも1種類を含むのが好ましく、2種類以上の分散剤を使用するのがより好ましい。また、アルカリ金属及びハロゲン類、イオウの含有率は10ppm以下に抑えることが好ましい。

水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるが、後述する水溶性高分子化合物のうちアニオン系のものを用いてもよい。

#### 【0020】

水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステア릴エーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアルカノールアミド等が挙げられる。

#### 【0021】

水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ココナットアミンアセテート、ステアリアルアミンアセテート等が挙げられ、水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアシルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

#### 【0022】

これらの分散剤を添加する場合の添加量は、スラリ状の研磨剤中の粒子の分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と分散剤添加量との関係から酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.01重量部以上2.0重量部以下の範囲が好ましい。

#### 【0023】

分散剤の分子量は、100～50,000が好ましく、1,000～10,000がより好ましい。分散剤の分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られず、分散剤の分子量が50,000を超えた場合は、粘度が高くなり、CMP研磨剤の保存安定性が低下するためである。

#### 【0024】

酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他にホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。

#### 【0025】

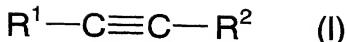
こうして作製されたCMP研磨剤中の酸化セリウム粒子の平均粒径は、0.01 $\mu\text{m}$ ～1.0 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。酸化セリウム粒子の平均粒径が0.01 $\mu\text{m}$ 未満であると研磨速度が低くなりすぎ、1.0 $\mu\text{m}$ を超えると研磨する膜に傷がつきやすくなるためである。

なお、本発明において、酸化セリウム粒子の平均粒径は、必要に応じて酸化セリウムのスラリを適当な濃度に希釈し、レーザ回折式粒度分布計で測定し、粒子径の中央値を採用する。

#### 【0026】

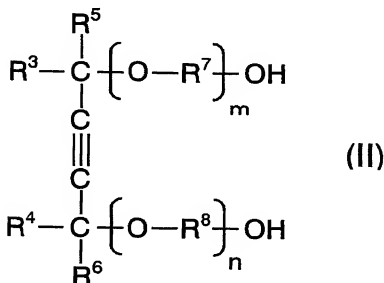
本発明におけるアセチレン結合、すなわち炭素-炭素間が互いに三個の原子価で結合している構造の三重結合を有する有機化合物としては、炭素-炭素間の三重結合を含むものであれば特に制限はないが、具体的には、一般式(I)

【化5】



(一般式 (I) 中、 $R^1$  は水素原子または炭素数が 1～5 の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $R^2$  は炭素数が 4～10 の置換または無置換アルキル基を表す。) で示される化合物、一般式 (II)

【化6】



(一般式 (II) 中、 $R^3 \sim R^6$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数が 1～5 の置換もしくは無置換アルキル基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$  はそれぞれ独立に炭素数が 1～5 の置換または無置換アルキレン基を表し、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に 0 または正数を表す。) で示される化合物が好ましく挙げられる。なお、 $m$ 、 $n$  は一般に平均値で示される。 $m+n$  は 2～20 であることが平坦性の向上の点で好ましい。これらは単独で、又は 2 種以上を組み合わせで用いられる。

【0027】

これらの化合物の中では、1-デシン、5-デシン、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールエトキシレートがより好ましい。

アセチレン結合を有する有機化合物のCMP研磨剤における濃度は、十分な平坦性を得るために0.05重量%～5.00重量%である事が望ましい。

#### 【0028】

本発明の研磨剤には、粘度、pH、表面張力等の液状特性を調整するために、さらに、水溶性の高分子化合物を含むのが好ましく、特に、ビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化合物を含むのが平坦性の向上の点で好ましい。該ビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化合物は、具体的にはポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸アミン塩、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピロリドンなどが挙げられ、この中でもポリビニルピロリドンがより好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせで用いられる。また、アクリル酸、アクリル酸アンモニウム塩、アクリル酸アミン塩、酢酸ビニル、ビニルイミダゾールから選ばれた少なくとも1つの化合物とビニルピロリドンとの共重合体でもよい。

#### 【0029】

ビニル化合物の重合物からなる水溶性高分子化合物（以下、水溶性高分子化合物という。）の重量平均分子量は1,000～100,000が好ましく、5,000～50,000がより好ましい。また、水溶性高分子化合物のCMP研磨剤における濃度は、十分な平坦性を得るために0.05重量%～3.0重量%が好ましく、0.06重量%～1.0重量%がより好ましく、0.07重量%～0.5重量%がさらにより好ましい。

#### 【0030】

本発明の研磨剤には上述した材料の他に、染料、顔料等の着色剤や、pH調整剤、水以外の溶媒などの、一般に研磨剤に添加される添加剤を、研磨剤の作用効果を損なわない範囲で添加しても良い。

#### 【0031】

また、本発明の研磨剤は、二液、例えば上記有機化合物及び水溶性高分子化合物を含む添加液と、酸化セリウム粒子、水、好ましくは分散剤を含むスラリーとの二液で保存し、研磨時に別々に研磨定盤上に供給し、研磨定盤上で混合する調製方法か、研磨前（保存前または研磨直前）に予め上記二液を混合し、研磨定盤上

に供給する調製方法をとることができる。いずれの方法による研磨剤でも安定した研磨特性が得られる。

#### 【0032】

CMP研磨剤のpHは、3以上9以下であることが好ましく、5以上8.5以下であることがより好ましい。pHが3未満では、化学的作用が小さくなり、研磨速度が低下する。pHが9より大きいと、化学的作用が強すぎディッシングが生じるおそれがある。pHは酸や、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ成分によって調整可能である。

#### 【0033】

本発明の研磨方法は、被研磨膜を形成した基板の被研磨膜を上記本発明のCMP研磨剤で研磨することを特徴とする。被研磨膜を形成した基板として、例えば半導体装置製造に係る基板、例えば回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の、半導体基板上に少なくとも酸化珪素膜層が形成された基板が挙げられる。そして被研磨膜は、前記酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層及び酸化珪素膜層等が挙げられる。

そして、本発明の研磨方法は、被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、本発明のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板の被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する。具体的には研磨装置の基板と研磨定盤との少なくとも一方を動かせば良い。以下、半導体基板の場合について本発明の研磨方法を説明する。

#### 【0034】

半導体基板上に形成された酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層を上記CMP研磨剤で研磨することによって、酸化珪素絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面とすることができる。また、シャロー・トレンチ分離にも好適に使用できる。

#### 【0035】

ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと、研磨布（パッド）を貼り付けてあり、回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある研磨定盤とを有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨定盤上の研磨布としては、

一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはCMP研磨剤がたまるとなような溝加工を施すことが好ましい。研磨条件に制限はないが、定盤の回転速度は半導体基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力は研磨後に傷が発生しないように約98kPa ( $1\text{ kg/cm}^2$ ) 以下が好ましい。研磨している間、スラリー状の本発明の研磨剤を研磨布と被研磨膜の間にポンプ等で連続的に供給する。研磨剤の供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨剤で覆われていることが好ましい。

#### 【0036】

凹凸が存在する被研磨膜（酸化珪素膜）のグローバル平坦化を達成するには、凸部が選択的に研磨されることが必要である。本発明のCMP研磨剤を用いると上記有機化合物のアセチレン結合部分が被研磨膜に吸着する。この吸着した状態で研磨を行うと、凸部が選択的に研磨されて高平坦性が達成される。

研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

#### 【0037】

例えば、このようにして平坦化されたシャロー・トレンチを形成したあと、酸化珪素絶縁膜層の上に、アルミニウム配線を形成し、さらにその配線間及び配線上に再び酸化珪素絶縁膜を形成後、上記CMP研磨剤を用いて同様に研磨することによって、無機絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面が得られる。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数を製造することができる。

#### 【0038】

本発明のCMP研磨剤および研磨方法が適用される無機絶縁膜の作製方法として、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。低圧CVD法による酸化珪素膜形成は、Si源としてモノシラン： $\text{SiH}_4$ 、酸素源として酸素： $\text{O}_2$ を用いる。この $\text{SiH}_4$ - $\text{O}_2$ 系酸化反応を400℃以下の低温で行わせることにより得られる。場合によっては、CVD後1000℃またはそれ以下の温度で熱処理される。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン：Pをドーピングするとき



には、 $\text{SiH}_4\text{-O}_2\text{-PH}_3$  系反応ガスを用いることが好ましい。

プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、 $\text{Si}$ 源として $\text{SiH}_4$ 、酸素源として $\text{N}_2\text{O}$ を用いた $\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{O}$ 系ガスとテトラエトキシシラン (TEOS) を $\text{Si}$ 源に用いた $\text{TEOS-O}_2$ 系ガス (TEOS-プラズマCVD法) が挙げられる。基板温度は $250^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 、反応圧力は $67\sim 400\text{Pa}$ の範囲が好ましい。このように、本発明の研磨剤および研磨方法が適用される酸化珪素膜にはリン、ホウ素等の元素がドーブされていても良い。同様に、低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、 $\text{Si}$ 源としてジクロルシラン:  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、窒素源としてアンモニア:  $\text{NH}_3$ を用いる。この $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ 系酸化反応を $900^\circ\text{C}$ の高温で行わせることにより得られる。プラズマCVD法は、反応ガスとしては、 $\text{Si}$ 源として $\text{SiH}_4$ 、窒素源として $\text{NH}_3$ を用いた $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ 系ガスが挙げられる。基板温度は $300^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ が好ましい。

#### 【0039】

本発明のCMP研磨剤および研磨方法は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、ポリシリコン、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{TaN}$ 等を主として含有する膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザーLED用サファイヤ基板、 $\text{SiC}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{GaAs}$ 等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等の研磨に適用することができる。

#### 【0040】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### (実施例1)

## (酸化セリウムスラリの作製)

炭酸セリウム水和物 2 kg をアルミナ製容器に入れ、850℃の空气中で2時間焼成して酸化セリウム粉末を得た。上記作製の酸化セリウム粒子 1 kg とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液 (40 重量%) 23 g と脱イオン水 8977 g とを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施してスラリーを得た。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えて酸化セリウム 5.0 重量%を含む酸化セリウムスラリーを得た。

## 【0041】

## (CMP 研磨剤の作製)

上記の酸化セリウムスラリーを 1000 g、アセチレン結合を有する有機化合物として 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールエトキシレート (アルドリッチ社製試薬、前記一般式 (II) において  $m+n=3.5$ ) を 15 g、水 1985 g を混合して、アセチレン結合を有する有機化合物濃度 0.5 重量%、酸化セリウム粒子濃度 1.67 重量%の CMP 研磨剤 (以下、CMP 研磨剤 (1) という。) とした。CMP 研磨剤 (1) の pH は 8.4 であった。

## 【0042】

## (絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨)

直径 8 インチ (20.3 cm) Si 基板上に Line/Space 幅が 0.05 ~ 5 mm で高さが 1000 nm の Al 配線 Line 部を形成した後、その上に TEOS-プラズマ CVD 法で酸化珪素膜を 2000 nm 形成した絶縁膜層パターンウエハを作製した。

この絶縁膜層パターンウエハ (以下、ウエハ (1) という。) を、研磨装置 (荏原製作所製 研磨装置: EPO111) のホルダーにセットした。多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド (研磨布) を貼り付けた前記研磨装置の研磨定盤上に、ホルダーをウエハの酸化珪素膜 (絶縁膜) 面を下にして載せた。

上記で調製した CMP 研磨剤 (1) を絶縁膜と研磨布との間に供給しながら用いて、絶縁膜を 3 分間研磨 (定盤回転数: 80 rpm、ヘッド回転数: 80 rpm、研磨荷重: 20 kPa、研磨剤供給量: 200 ml/分) した。その結果、研磨後の凸部と凹部の段差が 40 nm となり高平坦性を示した。

### 【0043】

また、8インチウエハ上に酸化珪素膜をプラズマCVD法で形成したウエハ（以下、ウエハ（2A）という。）及び同径のウエハ上に窒化珪素膜を低圧プラズマCVD法で形成したウエハ（以下、ウエハ（2B）という。）を用意した。

このウエハ（2A、2B）の酸化珪素膜及び窒化珪素膜を上記のCMP研磨剤(1)を用いて1分間研磨（定盤回転数：80rpm、ヘッド回転数：80rpm、研磨荷重：20kPa、研磨剤供給量：200ml/分）した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚差を測定し、研磨速度を計算した結果、ウエハ（2A）の酸化珪素膜の研磨速度は220nm/分、ウエハ（2B）の窒化珪素膜の研磨速度は52nm/分となり、研磨速度比は4.2であった。またウエハ（2A）研磨後の酸化珪素膜をKLA Tencor社製ウエハ欠陥検出装置製品名「Surfscan6220」とオリンパス社製ウエハ外観検査顕微鏡製品名「AL-2000」を用いて0.2μm以上の研磨傷をカウントしたところ、15個/ウエハであった。

### 【0044】

また、8インチのSi基板に一辺350nm～0.1mm四方の凸部、深さが400nmの凹部を形成し、凸部密度がそれぞれ2～40%となるようなシャロー・トレンチ分離層パターンウエハを作製した。この凸部上に窒化珪素膜を100nm形成し、その上にTEOS-プラズマCVD法で酸化珪素膜を600nm成膜した（以下、パターンウエハ（3）という。）。上記のCMP研磨剤(1)を用いて、このパターンウエハ（3）を2分間研磨（定盤回転数：80rpm、ヘッド回転数：80rpm、研磨荷重：20kPa、研磨剤供給量：200ml/分）した。その結果、研磨後の段差は40nmとなり、高平坦性を示した。

### 【0045】

#### （実施例2）

#### （CMP研磨剤の作製）

上記の酸化セリウムスラリー750g、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールエトキシレート（アルドリッチ社製試薬、前出）を50g、水4200gを混合し、アセチレン結合を有する有機化合物濃度1.0重量

%、酸化セリウム粒子濃度0.75重量%のCMP研磨剤（以下、CMP研磨剤(2)という。）とした。CMP研磨剤(2)のpHは8.4であった。

【0046】

（絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨）

上記のCMP研磨剤(2)を用いて、ウエハ（1）を3分間研磨（荏原製作所製研磨装置：EPO111、定盤回転数：50rpm、ヘッド回転数：50rpm、研磨荷重：30kPa、研磨剤供給量：200ml/分）した。その結果、研磨後の凸部と凹部の段差が40nmとなり高平坦性を示した。

また、ウエハ（2A、2B）の酸化珪素膜及び窒化珪素膜を研磨時間を1分間とした以外はウエハ（1）と同じ研磨条件で、上記のCMP研磨剤(2)を用いて研磨した結果、酸化珪素膜の研磨速度は290nm/分、窒化珪素膜の研磨速度は68nm/分となり、研磨速度比は4.26であった。また研磨後の酸化珪素膜を実施例1と同様にして0.2μm以上の研磨傷をカウントしたところ、15個/ウエハであった。

また、上記のCMP研磨剤(2)で、上記パターンウエハ（3）をウエハ（1）と同じ研磨条件で3分間研磨した。その結果、研磨後の段差は50nmとなり、高平坦性を示した。

【0047】

（実施例3）

（CMP研磨剤の作製）

上記の酸化セリウムスラリー750g、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールエトキシレート（アルドリッチ社試薬、前出）50g、ポリビニルピロリドン（東京化成工業社製試薬、K30：重量平均分子量：40000）3.75g、脱イオン水4196.25gを加えることにより酸化セリウム粒子濃度0.75重量%、アセチレン結合を有する有機化合物濃度1.0重量%、ポリビニルピロリドン濃度0.075重量%のCMP研磨剤（以下、CMP研磨剤(3)という。）とした。CMP研磨剤(3)のpHは8.40であった。

【0048】

（絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨）

上記のCMP研磨剤(3)を用いて、ウエハ(1)を実施例2と同じ研磨条件で3分間研磨した。その結果、研磨後の凸部と凹部の段差が20nmとなり高平坦性を示した。

また、ウエハ(2A、2B)の酸化珪素膜及び窒化珪素膜を研磨時間を1分間とした以外はウエハ(1)と同じ研磨条件で、上記のCMP研磨剤(3)を用いて研磨した結果、酸化珪素膜の研磨速度は50nm/分、窒化珪素膜の研磨速度は65nm/分となり、研磨速度比は0.77であった。また研磨後の酸化珪素膜を実施例1と同様にして0.2μm以上の研磨傷をカウントしたところ、15個/ウエハであった。

また、パターンウエハ(3)を研磨時間を200秒間とした以外はウエハ(1)と同じ研磨条件で上記のCMP研磨剤(3)を用いて研磨した。その結果、研磨後の段差は10nmとなり、高平坦性を示した。

#### 【0049】

(比較例1)

(CMP研磨剤の作製)

実施例1記載の酸化セリウムスラリーを脱イオン水で3倍に希釈し(酸化セリウム粒子濃度1.67重量%)、実施例1記載の有機化合物を加えず得られたものをCMP研磨剤とした。この研磨剤のpHは7.0であった。

#### 【0050】

(絶縁膜層及びシャロー・トレンチ分離層の研磨)

上記のCMP研磨剤(酸化セリウム粒子:1.67重量%)を用いた以外は実施例1と同じ条件でウエハ(1)は3分間、ウエハ(2A、2B)は1分間、パターンウエハ(3)は2分間研磨した。その結果、ウエハ(1)の研磨後の段差は150nmとなり、平坦性が著しく劣ることがわかった。また、ウエハ(2A)の研磨後の酸化珪素膜を実施例1と同様にして0.2μm以上の研磨傷をカウントしたところ、30個/ウエハであった。パターンウエハ(3)は研磨後の段差が150nmで平坦性が劣っていた。

#### 【0051】

【発明の効果】

本発明のCMP研磨剤および基板の研磨方法によれば、被研磨面の高平坦化が可能であり、半導体素子等の半導体装置製造工程、例えばシャロー・トレンチ分離に好適である。また、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を傷なく、高速に研磨することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体装置の製造工程における層間絶縁膜、シャロー・トレンチ分離用絶縁膜等を平坦化するCMP（化学機械的研磨）技術において、研磨を効率的、かつ高速に行うことを可能にするCMP研磨剤および研磨方法を提供する。

【解決手段】 酸化セリウム粒子、アセチレン結合（炭素-炭素間の三重結合）を有する有機化合物及び水を含むCMP研磨剤、その研磨剤を用いて基板の被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

【選択図】 なし

特願2003-059280

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名

日立化成工業株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**